Regular Paper
J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.
Vol. 29, No. 10, pp. 608-612 October 2016
DOI: http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2016.29.10.608
ISSN 1226-7945 (Print), 2288-3258 (Online)

PLZT(8/65/35) 세라믹스의 소결온도에 따른 유전 및 전기열량 특성

김유석[1], 한종대[1], 류주현[1,a], 정영호[2,b]
[1] 세명대학교 전기공학과
[2] 한국교통대학교 전기공학과

Dielectric and Electrocaloric Characteristics of PLZT(8/65/35) Ceramics as a Function of Sintering Temperature

You-Seok Kim[1], Jong-Dae Han[1], Ju-Hyun Yoo[1,a], and Yeong-Ho Jeong[2,b]
[1] Department of Electrical Engineering, Semyung University, Jecheon 27136, Korea
[2] Department of Electrical Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 27469, Korea

(Received June 15, 2016; Revised September 7, 2016; Accepted September 22, 2016)

Abstract: In this study, in order to develop relaxor ferroelectric ceramics for refrigeration device application with large electrocaloric effect and low sintering temperature, PLZT(8/65/35) ceramics was fabricated using conventional solid-state method with the variation of sintering temperature (1,050℃, 1,100℃, 1,200℃). The XRD pattern of all specimens indicated general perovskite structure with secondary phase. From the results of temperature dependence of dielectric constant, the T_C (ferroelectric-paraelectric phase transition temperature) was shifted toward high temperature with increasing sintering temperature. When the specimen was sintered at 1,100℃, the optimal value of ΔT ~0.349℃ in ambient temperature of 215℃ was appeared. It is considered that PLZT(8/65/35) ceramics possess the possibility of refrigeration device application.

Keywords: Electrocaloric effect, ECE, PLZT, P-E hysteresis loops

1. 서 론

전기전자 재료 및 소자분야의 기술의 발달로 인한 고 집적화는 전기 전자부품을 초소형 크기로 제작 가능하게 되었고, 그로 인해 각종 전자 장비들을 보다 더 작은 크기로 생산할 수 있게 되었다. 그러나 전기 전자 장비의 소형화는 밀집되어 있는 초소형 부품들 때문에 일정시간이상 사용 시 발열로 인한 여러 가지 문제점이 나타나고 있다 [1,2]. 지금까지는 주로 프레온(freon) 가스를 냉매제로 사용하는 증기-압축사이클(vapor compression cycle, VCC) 방식의 냉각장치를 사용하고 있으나 환경오염 및 지구 온난화와 관련된 문제점으로 인하여 새로운 냉각기술의 개발이 시도되고 있다 [3,4]. 기존의 냉각기술을 대체하고 초소형 전자부품에 적용할 수 있는 여러 가지 냉각기술 중에서, 전기열량 효과(electrocaloric effect, ECE)는 환경문제와 에너지 문제를 동시에 해결할 수 있는 냉각기술로서 많은 관심을 받아왔다. 전기열량 효과는 단열된 상태에서 강유전체 물질에 전계를 인가하거나 철회했을 때 생기는 엔트로피 및 온도의 변화를 말한다. 이러한 전기열량 효과에 대한 연구는 1930년대에 처음 시작되었지만 2006년에 Mischenko 등에 의해 거대

a. Corresponding author; juhyun57@semyung.ac.kr
b. Corresponding author; yhjeong@ut.ac.kr

Copyright ©2016 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

전기열량 효과를 가진 $Pb(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O_3$이 보고된 이후로 많은 연구 결과가 보고되고 있다 [5,6]. 그 중에서 우수한 유전 및 압전 특성으로 인해서 완화형 강유전체(relaxor-ferroelectric)는 전계가 인가되었을 때 강한 분극 의존성과 폭넓은 최대 유전율 및 주파수에 강한 의존성을 보이는 유전율 때문에 우수한 전기열량 효과를 기대할 수 있는 유망한 후보물질 중 하나로 생각되고 있다 [7].

본 연구에서는 완화형 강유전체 특성을 갖는 PLZT(8/65/35) 세라믹스에 소결온도를 낮추고 유전특성을 향상시키기 위해 CuO와 ZnO를 첨가하여 [8], 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제작하였으며 시편의 소결온도를 1,050~1,200℃로 변화시켜 이에 따른 유전 및 전기열량 특성 변화를 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험은 다음 조성식을 사용하여 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.

$(Pb_{0.88}La_{0.08})(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O_3$ + 0.25 wt% CuO + 0.8 wt% ZnO

조성식에 따른 시료의 정확한 몰비를 10^{-4} g까지 측량하였으며, 아세톤을 분산매로 사용하여 지르코니아 볼을 이용해 24 시간 동안 혼합-분쇄하였다. 분쇄한 시료를 항온조기에서 완전히 건조시킨 후 850℃의 온도로 2 시간 동안 하소하였다. 하소된 시료에 CuO와 ZnO를 첨가하여 24 시간 동안 2차 혼합-분쇄 후 PVA (poly vinyl alcohol) 5 wt%를 바인더로 첨가하고, 직경 17 Φ의 몰더로 15 Mpa의 압력을 가하여 성형하였다. 성형된 시편은 600℃에서 3 시간 동안 결합체를 태워버린 후 1,050℃~1,200℃에서 4 시간 동안 소결하였다. 소결된 시편을 0.5 mm의 두께로 연마한 뒤 Ag 전극을 스크린 프린트법으로 도포하여 600℃에서 10 분간 열처리 하였다. 소결된 시편의 미세구조와 회절 패턴은 scanning electron microscopy (SEM, S-2400, Hitachi, Japan)로 측정되었다.

시편의 히스테리시스곡선은 Sawyer-Tower 회로를 이용해서 20℃~240℃의 온도범위에서 5℃마다 측정되었고, 전계에 따른 온도 변화 ΔT는 Maxwell's relation을 이용하여 간접적으로 계산되었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 PLZT(8/65/35)세라믹스의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 모든 시편은 일반적인 페로브스카이트 구조를 나타내고 있으며, 모든 시편에서 2차상이 관찰되었다. 2차상은 소결조제인 CuO와 ZnO가 완전히 고용되지 못하고 그레인 경계에 불순물로 남아있어 발생한 것으로 사료된다.

그림 2는 2 Θ 범위 43°에서 46°의 확대된 XRD 패턴을 나타낸다. 소결온도가 1,050℃, 1,100℃일 때, 시편들은 삼방정계(rhombohedral phase)상을 나타내었으며, 1,200℃에서 소결된 시편은 삼방정계-정방정계(rhombohedral-tetragonal phase)상이 공존하는 것이 관찰되었다.

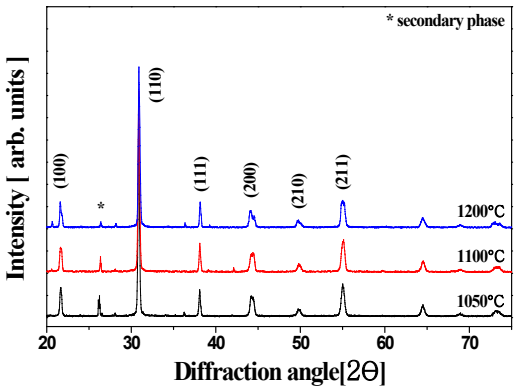

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of PLZT(8/65/35) ceramic as a function of sintering temperature.

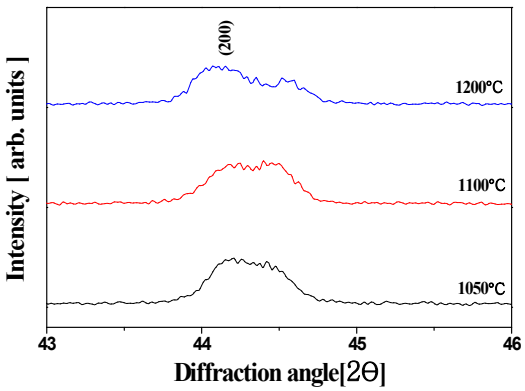

Fig. 2. Expended X-ray diffraction patterns of PLZT(8/65/35) ceramic as a function of sintering temperature.

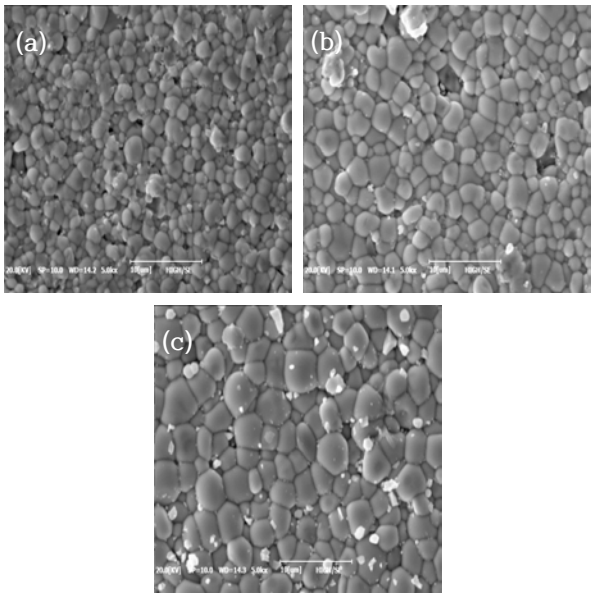

Fig. 3. SEM pattern of PLZT(8/65/35) ceramic as a function of sintering temperature. (a) 1,050℃, (b) 1,100℃, and (c) 1,200℃.

이러한 결과는 CuO와 ZnO가 액상을 형성하여 그레인 경계에 고용되면서 소결성을 향상시켜 낮은 온도에서도 소결이 가능한 것으로 사료된다.

그림 3은 PZLT(8/65/35)세라믹스의 소결온도에 따른 미세구조를 주사전자현미경(SEM)으로 나타내고 있다. 소결온도가 증가함에 따라 평균 입경크기는 증가하는 경향을 나타내었으며, 각각 (a) 2.27 μm, (b) 2.81 μm, (c) 3.39 μm의 입경 크기를 나타냈다. 이러한 결과는 적절한 소결온도가 CuO와 ZnO의 액상 형성을 도와서 치밀성과 입성장을 향상시킨 것으로 사료된다.

그림 4는 소결온도에 따른 시편의 유전상수의 온도의존성을 나타낸 것이다. 소결온도가 증가함에 따라서 유전상수는 증가하였고, T_c는 낮은 온도로 약간 이동하는 경향을 나타냈다. 유전상수의 증가는 소결온도가 증가하면서 CuO와 ZnO로 인하여 형성된 액상이 증가하면서 소결성이 향상된 것에 대한 결과로 사료된다.

그림 5는 소결온도에 따른 시편의 P-E히스테리시스 곡선을 나타낸다. 모든 히스테리시스 곡선은 25℃에서 240℃의 온도범위에서 측정되었으며, 측정온도가 증가할수록 슬림해지는 경향을 나타내었다. 특히 상전이온도 T_c 부근에서 급격히 슬림해지는 곡선을 나타내었으며, 이러한 결과는 측정온도가 상전이온도 T_c를 지나면서 시편들이 강유전체(ferroelectric)에서 상유전(paraelectric)체로 변하였기 때문으로 사료된다.

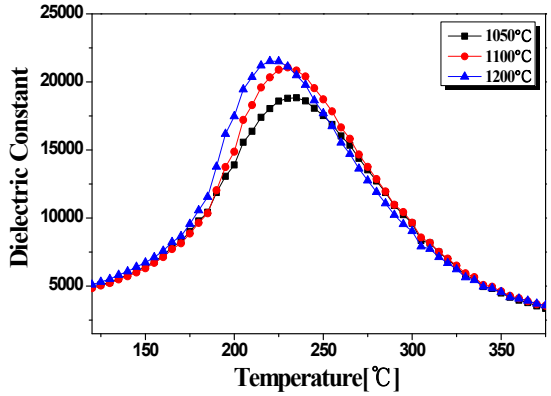

Fig. 4. The temperature dependences of PLZT(8/65/35) ceramic as a function of sintering temperature.

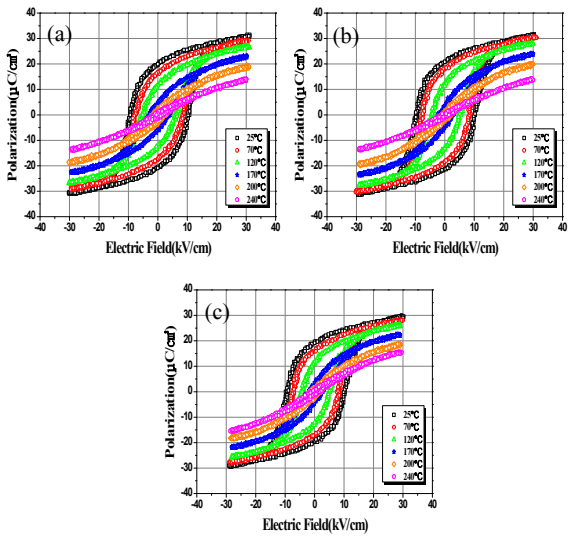

Fig. 5. The P-E hysteresis loop of PLZT(8/65/35) ceramic as a function of sintering temperature. (a) 1,050℃, (b) 1,100℃, and (c) 1,200℃.

그림 6은 소결온도를 달리하여 제작한 시편에 인가된 전계에 따른 분극의 변화를 나타낸 것이다. 이것은 앞에서 측정한 히스테리시스 곡선에 의하여 얻어졌다. 모든 시편에서의 분극은 30 kV/cm의 전계가 가해졌을 때 가장 큰 값을 나타냈으며, 유전상수의 온도의존성에서 얻어진 상전이 온도(T_c)에서 급격하게 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 측정온도가 상전이온도(T_c)를 넘어서면서 강유전체(ferroelecric)에서 상유전체(paraelectric)로 상이 변경되기 때문에 분극이 급격히 감소한 것으로 사료된다.

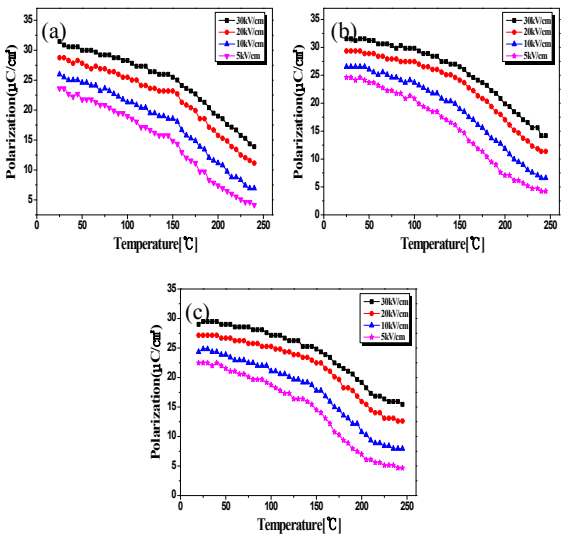

Fig. 6. The Polarizations versus temperature curve of LZT (8/65/35) ceramic as a function of sintering temperature. (a) 1,050℃, (b) 1,100℃, and (c) 1,200℃.

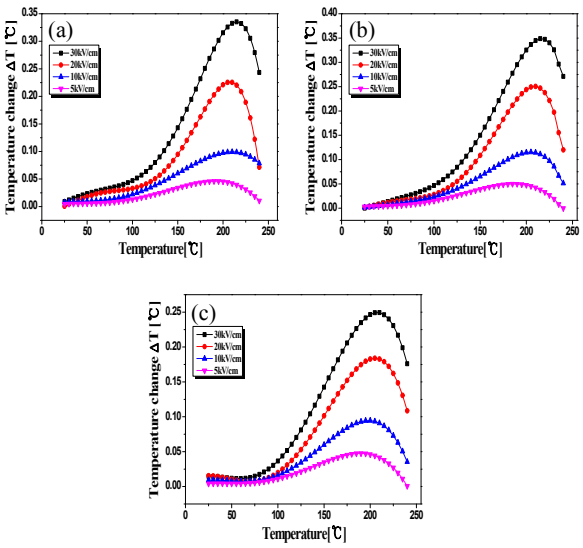

Fig. 7. The temperature change of PLZT(8/65/35) ceramic as a function of sintering temperature. (a) 1,050℃, (b) 1,100℃, and (c) 1,200℃.

그림 7은 소결온도 변화에 따른 시편들의 간접 측정된 온도 변화 ΔT는 아래의 맥스웰 방정식(Maxewll relation)을 통해서 계산되었으며, 여기서 $C_E(T,E)$는 시편의 열용량이며 E_1과 E_2는 각각 인가된 초기전계와 마지막 전계이고 ($\partial P/\partial T$)는 시편의 미분계수이다. 시편의 열용량은 2.74 x 10^6 J/m^3K를 이용하였다. ΔT는 30 kV/cm의 전계를 인가하고 측정온도가 상전이 온도(T_c) 부근일 때 최댓값을 나타내었고, 각각 (a) ~0.349℃ (측정온도 215℃) (b) ~0.345℃ (측정온도 210℃) (c) ~0.243℃ (측정온도 215℃) 값을 나타내었다. 또한 인가된 전계가 증가할수록 시편의 ΔT는 증가하는 경향을 나타내었다.

$$\Delta T = -T\int_{E_1}^{E_2}\frac{1}{C_E(T,E)}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E dE$$

본 실험에서는 시편의 두께가 0.5 mm인 시편을 이용하여 최대 30 kV/cm의 전계에서 온도 변화 ΔT를 구하였다. 만약 두께를 작게 하여 150~200 kV/cm이상의 전계에서도 파괴가 되지 않는 박막소자를 개발하면 ΔT가 5~10℃ 정도로 높은 값을 얻을 수 있기 때문에 냉각소자로 응용 가능하다 하겠다.

4. 결 론

본 연구에서는 낮은 온도에서 소결이 가능하고 거대 전기열량 효과를 갖는 냉각 소자용 강유전체 세라믹스를 개발하기 위하여 PLZT(8/65/35) 조성에 CuO와 ZnO를 첨가시킨 후 소결온도에 변화를 주어 그에 따른 유전 및 전기열량 특성을 관찰하였으며 조사한 결과는 다음과 같다.

1. XRD 패턴은 모든 시편에서 일반적인 페로브스카이트 구조를 나타내었으며, 1,200℃에서 소결된 시편은 삼방정계-정방정계(rhombohedral-tetragonal phase) 상이 공존하는 것이 관찰되었다.

2. 상전이 온도(T_c)는 소결온도가 증가함에 따라 약간 감소하는 경향을 나타내었다.

3. 시편의 온도 변화 ΔT는 간접측정 방법을 통해서 측정되었으며, 1,100℃의 온도에서 소결된 시편에서 최댓값인 ~0.349℃를 측정온도 215℃ 부근에서 나타내었다.

이상의 결과로서 1,100℃에서 소결된 PLZT(8/65/35) 조성 세라믹스는 낮은 소결온도와 우수한 온도 변화 Δ

T를 보임으로써 냉각 소자로서의 응용 가능성이 있음을 확인하였다.

감사의 글

2015년 한국교통대학교 지원을 받아 수행하였음.

REFERENCES

[1] J. Wang, T. Yang, S. Chen, G. Li, Q. Zhang, and X. Yao, *J. Alloys. Compd.,* **550**, 561-563 (2013). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.144]

[2] X. C. Zheng, G. P. Zheng, Z. Lin, and Z. Y. Jiang, *J. Electroceram.*, **28**, 20-26 (2012). [DOI: http://dx.doi.org/10.1007/s10832-011-9673-4]

[3] M. Ožbolt, A. Kitanovski, J. Tušek, and A. Poredoš, *International Journal of Refrigeration*, **40**, 174-188 (2014). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2013.11.007]

[4] D. Q. Xiao, Y. C. Wang, R. L. Zhang, S. Q. Peng, J. G. Zhu, and B. Yang, *Mater. Chem. Phys.*, **57**, 182-185 (1998). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584(98)00204-1]

[5] A. S. Mischenko, Q. Zhang, J. F. Scott, R. W Whatmore, and N. D. Mathur, *Science*, **311**, 1270-1271 (2006). [DOI: http://dx.doi.org/10.1126/science.1123811]

[6] Y. Bai, G. P. Zheng, K. Ding, L. Qiao, S. Q. Shi, and D. Guo, *J. Appl. Phys.*, **110**, 094103 (2011). [DOI: http://dx.doi.org/10.1063/1.3658251]

[7] M. Valant, *Prog. Mater. Sci.*, **57**, 980-1009 (2012). [DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.02.001]

[8] S. H. Choi, C. M. Ra, and J. H. Yoo, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.,* **28**, 615-619 (2015). [DOI: http://dx.doi.org/10.4313/jkem.2015.28.10.615]